Requested Patent:

DE4034319A1

Title:

٠.

POLYMER-MODIFIED BITUMEN, USEFUL FOR ROAD-BUILDING ETC. - BY MIXING BITUMEN WITH POLYBUTADIENE(S) AND SULPHUR FOR UP TO 12 HOURS. AT 160-230 DEG. C;

Abstracted Patent:

DE4034319;

Publication Date:

1991-05-16;

Inventor(s):

KAHLERT ERWIN DIPL CHEM DR (DE); KREIS JOHANNES DIPL CHEM DR (DE); HUBE HARY DIPL CHEM DR (DE); METZ ORTWIN (DE); HAEHLE JOHANNES DIPL CHEM DR (DE); LIER WERNER DIPL CHEM DR (DE);

Applicant(s):

ZEITZ HYDRIERWERK GMBH (DE);

Application Number:

DE19904034319 19901029;

Priority Number(s):

DD19890334505 19891113;

IPC Classification:

C08J3/20; C08K3/06; C08L9/00; C08L95/00; C10C3/02;

Equivalents:

AT219990, DD289054, FR2654434, PL287732;

ABSTRACT:

Polymer-modified bitumen (I) is produced by stirring 67-98 pts. wt. bitumen (with softening pt. 35-90 deg. C and contg. at least 25 wt.% resin) with 1.8-30 pts. wt. polybutadienes (with Mn 2000-10,000, iodine no. 350-450 g I/100 g and viscosity 1-250 Pa.s at 20 deg. C) and 0.2-3.0 pts. wt. sulphur, for up to 12 hrs. at 160-230 deg. C. Up to 75 wt.% of the bitumen component consists of resin-rich hydrocarbon mixts., such as heavy vacuum distillates and/or petroleum processing residues and/or pitches or tars from hard coal or brown coal processing, or mixts. up to 50 wt.% of the polybutadiene consists of high-mol. wt. synthetic rubber with Mb above 20,000. USE/ADVANTAGE - (I) is useful as a base component in road buildings materials, materials for building protection, and ready-made sealing materials for building and corrosion protection. The invention provides (I) with improved usage properties, esp. bitumen-type properties and elastic properties over a wide temp. range, e.g. high recovery and high elongation.

(9) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

 Offenlegungsschrift ® DE 40 34 319 A 1



DEUTSCHES PATENTAMT (21) Aktenzeichen: Anmeldetag:

43 Offenlegungstag:

P 40 34 319.7 29. 10. 90 16. 5.91

(5) Int. Cl.5:

C 08 L 95/00

C 08 L 9/00 C 08 K 3/06 C 08 J 3/20 C 10 C 3/02 // C23F 15/00, E04B 1/62,E01C 7/26

30 Unionspriorität: 32 33 33 13.11.89 DD WP C 08 L/334505

(7) Anmelder:

Hydrierwerk Zeitz GmbH, O-4900 Zeitz, DE

② Erfinder:

Kahlert, Erwin, Dipl.-Chem. Dr.; Kreis, Johannes, Dipl.-Chem. Dr., O-4850 Weißenfels, DE; Hube, Hary, Dipl.-Chem. Dr., O-4090 Halle-Neustadt, DE; Metz, Ortwin, O-4212 Schkopau, DE; Hähle, Johannes. Dipl.-Chem. Dr., O-7022 Leipzig, DE; Lier, Werner, Dipl.-Chem. Dr., O-4851 Granschütz, DE

(5) Verfahren zu Herstellung von polymermodifizierten Bitumen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymermodifizierten Bitumen als Grundkomponente für Straßenbau- oder Bautenschutzzwecke oder vorgefertigte Dichtungsmaterialien für Bauten- und Korrosionsschutz. Erfindungsgemäß wird das polymermodifizierte Bitumen aus 67 bis 98 Ma-Teilen Bitumen, 1,8 bis 30 Ma-Teilen Polybutadienen und 0,2 bis 3,0 Ma-Teilen Schwefel hergestellt und bei Temperatur von 160 bis 230°C bis zu 12 Stunden gerührt.

DE 40 34 319

Beschreibung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymermodifizierten Bitumen aus Bitumen, Polybutadienen und Schwefel für die Anwendung als Grundkomponente für Straßenbau- oder Bautenschutzzwecke oder vorgefertigte Dichtungsmaterialien für den Bauten- und Korrosionsschutz.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bitumen und bituminöse Gemische werden in großer Menge als Bindemittel zur Herstellung von Straßendekken oder von Bautenschutzstoffen verwendet. Für eine Vielzahl von Anwendungsfällen besonders für stark belastete Straßen, hochbeanspruchte Dachdeckungen oder Hydroisolationen reichen die Eigenschaften der Bitumenwerkstoffe nicht aus. Hierfür werden in verstärktem Maße Hochpolymere in Form von Elasten oder Plasten hinzugefügt. Besonders gute Eigenschaften werden durch den Zusatz von thermoplastischen Kautschuken oder von ataktischem Polypropylen erzielt. Während die erstere Komponente besonders die Bitumeneigenschaften bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt erheblich verbessert, erreicht man durch Zusatz der letzteren Kunststoffe besonders eine Verbesserung des Wärmeverhaltens. Verbesserungen werden immer dann erzielt, wenn die Polymerkomponente im Bitumen löslich ist, oder wenn sie im Bitumen netzartige Strukturen bildet. Das wird durch thermoplastische Kautschuke erreicht, die in Zugaben von 4 bis 15% dem Bitumengemisch elastische Eigenschaften in einem bestimmten Temperaturbereich verleihen. Das vermögen besonders gut Blockpolymerisate von Butadien und Styren oder Isopren und Styren bevorzugt mit Molmassen von 30 000 bis 500 000. Diese Stoffe lassen sich recht einfach als Granulate oder als Pulver bei Temperaturen von über 180°C ins Bitumen homogen einmischen. Die erkalteten Gemische erreichen dann eine netzartige Struktur, die dem gesamten Stoff gummiähnliche Eigenschaften mit hoher Dehnung und hohem Rückstellvermögen verleihen.

Dadurch sind derartige Gemische hervorragend zur Ausführung von Straßenbaumaßnahmen mit hohem Verkehrsaufkommen und Verschleiß, aber auch für hochbeanspruchte Dachbeschichtungsmaterialien geeignet. Die Herstellung der genannten Gemische ist an die Verfügbarkeit der Blockpolymerisate gekoppelt. Die

Kosten für die Herstellung derartiger Erzeugnisse sind sehr hoch.

10

60

Die Compoundierung von Bitumen mit unvulkanisierten Festkautschuken auf der Basis von Copolymerisaten von Butadien oder anderen Dienen mit Styren oder Acrylnitril ist zwar prinzipiell möglich, jedoch erfordern die Mischprozesse den Einsatz hoher Energien und langer Mischzeiten.

Weiterhin können die angestrebten elastischen Eigenschaften wie bei thermoplastischen Kautschuken nicht erzielt werden. Somit bleibt diese Anwendung auf ein kleines Gebiet zur Herstellung von Spezialprodukten begrenzt.

Es hat weiterhin nicht an Versuchen gefehlt, bereits vulkanisierte Kautschuke mit Bitumen zu compoundieren. Dabei werden jedoch nur grobdisperse Materialien mit geringen Gebrauchseigenschaften erzielt.

Ein Vermischen mit der Erzielung feindisperser Gummipartikel im Bitumen ist nur durch Devulkanisationsoder destruktive Verfahren möglich, die allgemein praktisch sehr schwierig beherrschbar sind.

Die Zumischung von elementarem Schwefel zum Bitumen ist weitverbreitet. Die Zugaben betragen dabei bis zu 30% zum Bitumen. Erzielt werden vor allem Verbesserungen der Bitumensorten für wärmebeständige Straßenbeläge sowie Erleichterungen der Verarbeitbarkeit durch Viskositätserniedrigungen.

Die so hergestellten Bindemittel und die daraus gewonnenen Asphalte erreichen jedoch in keinem Fall gummielastische Eigenschaften.

Es ist auch weiterhin bekannt, den Vernetzungsprozeß von Kautschuken im Bitumen durchzuführen. Hierbei werden vor allem Butadien-Styren-Kautschuke im Bitumen gelöst und mit Schwefel, Zinkoxid oder anderen basischen Substanzen und mit Vulkanisationsbeschleunigern wie Thiurame, Thiazole oder andere bekannte Verbindungen zur Reaktion gebracht. Die Reaktion ist schwer beherrschbar, da die gewonnenen Reaktionsprodukte nach den im bituminösen Bereich bekannten Einbauverfahren nicht oder nur mit hohem Aufwand verarbeitbar sind. Der Vernetzungsprozeß ist endgültig, so daß auch bei hohen Temperaturen kein aufschmelzbares Erzeugnis gewonnen werden kann. Diese Möglichkeit ist daher nur auf Spezialanwendungsgebiete begrenzt. Die Einarbeitung von niedermolekularen Flüssigkautschuken führt nach dem bisher bekannten Stand nur zu Erweichungen des Bitumens. Eine Vulkanisation von diesen Stoffen führt bekannterweise nur zu minderwertigen Gummitypen ohne Gebrauchswert. Die Vulkanisation muß dabei mit relativ großen Mengen an den Vulkanisationsmitteln Schwefel, Zinkoxid oder andere basische Substanzen und Ultrabeschleunigern ausgeführt werden. Eine Vulkanisation mit Schwefel allein ist nicht möglich.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, polymermodifizierte Bitumen mit verbesserten Gebrauchseigenschaften, mit einfachen und billigen Herstellungsverfahren unter Verwendung leicht verfügbarer und leicht verarbeitbarer Rohstoffkomponenten zu finden. Die zu erreichenden Gebrauchseigenschaften der Endprodukte sollen so beschaffen sein, daß eine möglichst hohe Anwendungsbreite in den Wirtschaftszweigen Straßenbau, Bautenschutz und vorgefertigte Dichtungsmaterialien erzielt wird. Neben dem bitumenspezifischen ist vor allem das gummielastische Verhalten über einen breiten Temperaturbereich, wie h hes Rückstellvermögen und hohe Dehnung zu erzielen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von polymermodifizierten Bitumen aus Bitumen, Polydienen und Schwefel zu entwickeln.

5

15

35

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines polymermodifizierten Bitumens aus 67 bis 98 Ma-Teilen Bitumen mit Erweichungspunkten von 35 bis 90°C und Gehalten an Harzen von mindestens 25 Ma-Teile in %, 1,8 bis 20 Ma-Teilen eines Polybutadiens mit numerischen Molmassen von 2000 bis 10 000, Jodzahlen von 350 bis 450 g J/100 g und Viskositäten bei 20°C von bis 250 Pa·s und 0,2 bis 3 Ma-Teilen Schwefel gelöst, wobei die Komponenten bei 160 bis 230°C bis zu 12 Stunden gerührt werden.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung können in dem Verfahren bis zu 75 Ma-Teile in % des Bitumenanteils harzreiche Kohlenwasserstoffgemische, wie schwere Vakuumdestillate und bzw. oder Rückstände der Erdölverarbeitung und bzw. oder Peche oder Teere der Stein- oder Braunkohlenverarbeitung einzeln oder im Gemisch sein.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können bis 50 Ma-Teile in % des Polybutadienanteils hochmolekulare Synthesekautschuke mit numerischen Molmassen von über 20 000 sein.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich polymermodifizierte Bitumen mit sehr variablen Eigenschaften erzielen. Die gewünschten Kennwerte können durch die mengenmäßige Zusammensetzung, die Reaktionstemperatur und durch die Reaktionszeit gesteuert werden.

Als Bitumen werden handelsübliche Destillations-, Oxidations- oder Extraktionsbitumen mit Erweichungspunkten von 35 bis 90°C und Harzgehalten von mindestens 25 Ma-Teilen in % verwendet. Der Harzgehalt wird durch Eluierung der Maltenphase des Bitumens nach Abtrennung der Öle in einer mit aktiviertem Aluminium-oxid gefüllten Säule mit einem Lösungsmittelgemisch aus gleichen Teilen Aceton und Benzen ermittelt. Dabei wurde gefunden, daß die Reaktion um so schneller verläuft, je höher der Harzanteil in Bitumen ist. So reagiert beispielsweise ein Extraktionsbitumen aus der Propanentasphaltierung mit einem Harzanteil von 55 Ma-Teilen in % schon mit geringem Schwefelzusatz innerhalb von 30 Minuten, wobei die Reaktion mittels Erhöhung des Erweichungspunktes um ca. 20°C und der Rückverformung von 10 auf 75% deutlich abgelesen werden kann.

Als Polybutadienkomponente werden Polybutadiene mit Molmassen von 2000 bis 10 000, Jodzahlen von 350 bis 450 g J/100 g und Viskositäten bei 20°C von 1 bis 250 Pa·s eingesetzt.

Diese Polybutadiene können sowohl durch anionische als auch durch stereospezifische Polymerisation hergestellt werden. Als besonders geeignet erwies sich das in der ehemaligen DDR durch anionische Massepolymerisation hergestellte Polybutadien mit der Handelsbezeichnung Sconamoll 32. Für den vorgesehenen Anwendungszweck können diese Polybutadiene eine Mikrostruktur besitzen, die durch einen mittleren (50 Ma-Teile in %) bis hohen (90 Ma-Teile in %) 1,4-Anteil gekennzeichnet ist.

Da bei der Vernetzung von Kautschuken zur Erreichung des Gelpunktes, d. h. des Beginns der dreidimensionalen Molekülverknüpfung, die Moleküle mindestens einmal miteinander verbunden sein müssen, sind hierzu bei flüssigen Kautschuken mit ihren kurzkettigen Molekülen Schwefelmengen von über 5 Ma-Teile in % gegenüber von etwa 2 Ma-Teile in % bei hochmolekularen Kautschuken erforderlich.

Bekannterweise gelingt die Vernetzung der flüssigen Kautschuke mit Schwefel allein nicht, vielmehr ist dazu die Gegenwart von Vulkanisationsaktivatoren wie Zinkoxid und von Vulkanisationsbeschleunigern, besonders von Ultrabeschleunigern, erforderlich. Solche vernetzten Produkte weisen schlechte physikalisch-mechanische Eigenschaften auf.

Es ist auch möglich, bis zu 50 Ma-Teile in % der Polybutadiene durch hochmolekulare Synthesekautschuke mit Molmassen von über 20 000 zu ersetzen. Zweckmäßigerweise werden dabei die hochmolekularen Synthesekautschuke mit dem flüssigen Polybutadien zu weichen plastischen und leicht verarbeitbaren Kombinationen vorgemischt.

Die Eigenschaften der zu erzielenden Endprodukte lassen sich weiterhin verbreitern, wenn ein Teil des Bitumens durch harzreiche Kohlenwasserstoffgemische der Erdölverarbeitung oder Peche oder Teere der Braun- oder Steinkohlenverarbeitung ersetzt werden. Der Austauschgrad kann bis zu 75 Ma-Teile in % des Bitumenanteils betragen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß niedrigmolekulare Polybutadiene im erfindungsgemäßen Gemisch mit Bitumen und Schwefel ohne Zusatz von Vulkanisationsaktivatoren und bzw. oder -beschleunigern bei Temperaturen von 160 bis 230°C vernetzt werden können. Die entstehenden Reaktionsprodukte erreichen dabei solche Eigenschaften, die eine Anwendung als Bindemittel für Straßenbeläge, als Grundstoff für Bautenschutzstoffe und als Deckmassen für vorgefertigte Abdichtungsbahnen mit erhöhten Gebrauchswerten gestatten.

Als besonders vorteilhaft erweist sich neben einer Verbesserung des elastischen Verhaltens der neuen bituminösen Stoffe die Erzielung gummielastischer Eigenschaften wie hohe Rückverformung nach Dehnbewegungen und eine deutliche Erhöhung der Elastizität bei der für polymermodifizierte Bitumen üblichen Kugelziehmethode.

Beispielsweise wird von einem Reaktionsprodukt aus 90 Ma-Teilen Bitumen mit einem Erweichungspunkt von 40°C, einer Rückverformung nach 100% Dehnung von 1%, 10 Ma-Teilen Polybutadien mit einer Molmasse von 8500 und 0,75 Ma-Teilen Schwefel nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden bei 200°C eine Erhöhung des Erweichungspunktes von 14 K und der Rückverformung auf 80% erzielt.

Nach dem Stand der Technik weist das einfache Gemisch von diesem gleichen Bitumen und dem gleichen Polybutadien in dieser Zusammensetzung dagegen keine elastischen Eigenschaften und keine Verbesserungen der Plastizitätsspanne auf.

Durch einen Ersatz des Bitumens bis zu 75 Ma-Teile in % durch harzreiche hochmolekulare Kohlenwasserstoffe der Erdölverarbeitung, wie schwere Vakuumdestillate oder Rückstände oder Peche oder Teere der Stein-

oder Braunkohlenverarbeitung ist eine weitere Verbesserung der Kältebeständigkeit der polymermodifizierten Bitumen in gewünschter und abgestufter Weise möglich. Ein Ersatz des Anteils des Polybutadiens bis zu 50 Ma-Teile in % erhöht weiter die elastischen Eigenschaften wie Dehnung und Rückverformung.

Durch Variation der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit können polymermodifizierte Bitumen mit Erweichungspunkten bis über 100°C, Plastizitätsspannen bis zu 120 K und Rückverformungen bis zu 95% erhalten werden. Da die Reaktionsprodukte gute KJebrigkeiten aufweisen, ist ein weites Anwendungsgebiet möglich.

Ausführungsbeispiele

1. In einem beheizbaren Rührwerk werden 900 kg Bitumen mit einem Erweichungspunkt von 40°C und einem Gehalt von 40 Ma-Teilen in % an Harzen, die mit Hilfe eines Gemisches aus gleichen Teilen von Benzen und Aceton in einer mit aktiviertem Aluminiumoxid gefüllten Säule aus der Maltenphase eluiert wurden, auf 130°C erwärmt. Unter Rühren werden 100 kg eines auf 130°C erwärmten Polybutadiens mit einer numerischen Molmasse von 8500, einer Jodzahl von 380 g J/100 g und einer Viskosität von 180 Pa·s und 7,5 kg geschmolzener Schwefel eingemischt. Die gesamte Mischung wird auf 200°C erwärmt und bei dieser Temperatur 4 Stunden unter ständigem Rühren gehalten.

Danach besitzt das dabei gebildete Reaktionsprodukt gegenüber dem Ausgangsbitumen bzw. dem Gemisch Bitumen – Polybutadien folgende Eigenschaften:

20				
		Ausgangs- bitumen	Gemisch Bitumen/ Polybutadien	Erfindungs- gemäßes Produkt
25	Erweichungspunkt RuK °C	40	39	54
	Brechpunkt nach Fraaß °C	-16	—17	-16
	Penetration bei 25°C 1/10 mm	180	185	95
30	Duktilität bei 25°C cm	> 100	> 100	>100
	Rückverformung nach Dehnung um 100% %	1	2	80
35	elastischer Anteil bei der Kugelziehmethode %	5	8	64

Das Reaktionsprodukt wird für Straßenbauzwecke oder als Grundstoff zur Herstellung von Bautenschutzstoffen verwendet. Die Rückverformung wird bei 25°C nach 100% Dehnung bei der Duktilitätsprüfung gemessen.

Der elastische Anteil wird aus dem Kraft-Dehnungs-Diagramm der Kugelziehmethode bei 25°C durch Planimetrieren erhalten (siehe Esser — Bitumen, Teere, Asphalte, Peche, Heidelberg 17 [1966], 9, 319—328).

2. Es werden nachfolgend genannte Rohstoffe eingesetzt, die wie folgt charakterisiert sind:

Bitumen	Erweichungs- punkt RuK °C	Harzanteil Ma-Teile in %	Duktilität bei 25°C cm	Rückverformung nach 100% Dehnung bei 25°C %
Α	37	30	100	1
В	55	51	12	0
С	70	48	10	2
D	88	40	2	0

Polybutadien	Numerische Molmasse	Jodzahl g J/100 g	Viskositāt bei 20° C Pa·s
ſ	2050	8000	9800
II	440	390	355
III	1,2	200	248

65

10

20

40

45

50

55

60

Kohlenwasser- stoffgemische	Erweichungs- punkt RuK °C	Stockpunkt °C	Harzanteil Ma-Teile in %	Viskosität bei 70°C m Pa-s
1		20	31	202
2	_	15	30	85
3	42	_	33	_
4	_	18	28	180

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Komponente 1 ist ein schweres Vakuumdestillat der Erdöldestillation.

Komponente 2 ist ein Raffinationsharz der Propanraffination von Erdöldestillaten.

Komponente 3 ist ein Steinkohlenteerweichpech.

Komponente 4 ist ein Braunkohlen-Hochtemperaturteer.

Hochmolekulare Synthesekautschuke	Styrenanteile %	Numerische Molmasse
a	27	50 000
b	24	95 000
С	_	60 000

Komponente a ist ein SB-Warmkautschuk.

Komponente b ist ein SB-Kaltkautschuk.

Komponente c ist cis-1,4-Polybutadien mit einem cis-Anteil von über 90 Ma-Teilen in %.

Aus diesen Rohstoffen werden unter den angegebenen Verfahrensbedingungen Reaktionsprodukte mit den nachfolgend angegebenen Eigenschaften erhalten.

65	55		50	45		40	35		30		25	20		15		10		5	
		-	2	۳	4	2	9	8 6	6 8	10	Ξ	12	13	4		15	91	2	<u>~</u>
Einsatzstoffe in Ma-TIn	두																		
Bitumen																			
∢		9	8	95	95	95													ı
æ		•	ı	ł	1	,		. 58	1	. 1	1	.1	1	1			ł		1
ပ		i	,	t		1											7	44	99
۵		1	1	ı	1	1												,	
Polybutadien										٠									
_		i	1	1	1	1				1	1					•			i
		20	10	S	\$	2	6	. 31	- 20	1	01	12	12	12		12		~	S
		1	ı	ı	ı	i												1	ı
Kohlenwasserstoff																			
1		20	1	1	1	ì					ı	21						4	22
7		1	1	ı	ı	ì	1											,	ı
m·		1	ı	ı	1	i			1	ı	1	1	ı	21			ı	1	ı
4		1	1	1	,	ı	1			•								ı	ı
Synthesekautschuk																			
œ		i	ı	5,0	i		_			١	1		1	1				,	ł
م		•	i	ı	_					1		ı	1	1				S	ı
ပ		١	ı	ı	ı								1	1					~
Schwefel		_	8,0	8,0	8,0	5,0	0,2	3	3 0,	.1 8,0	1,2 0,9		-		1 6'0	•		~	_
Mischzeit, h		4	7	5	9		_						4			5			_
Reaktionstemperatur, °C	ır, °C	195	180	170	160												180	180	180
Eigenschaften der Reaktionsprodukte	aktionsprodukt	•																	
Erweichungspunkt RuK, °C	RuK, °C	7.1	\$\$	20	52	64												27	82
Brechpunkt, °C		-22	-15	-15	-18	-22												-25	-26
Penetration, 1/10 mm	_	155	120	177	159	122												85	101
Duktilität bei 25°C, cm	, cm	80	100	001	100	001												55	4
Rückverformung, %		95	9/	65	11	18	85	85 8	88 88	68	68 59		85 80	80 80	8 08	5 18	95	8	91
Elastischer Anteil, %	%	82	98	55	09	88												91	06

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von polymermodifizierten Bitumen aus Bitumen, Polybutadienen und Schwe-	
fel, dadurch gekennzeichnet, daß 67 bis 98 Ma-Teile Bitumen mit Erweichungspunkten von 35 bis 90°C und Gehalten an Harzen von mindestens 25 Ma-Teilen in % mit 1,8 bis 30 Ma-Teilen Polybutadienen mit numerischen Molmassen von 2000 bis 10 000, Jodzahlen von 350 bis 450 g J/100 g und Viskositäten bei 20°C von 1 bis 250 Pa·s und 0,2 bis 3,0 Ma-Teilen Schwefel bei 160 bis 230°C bis 12 Stunden gerührt werden. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 75 Ma-Teile in % des Bitumenanteils	5
harzreiche Kohlenwasserstoffgemische, wie schwere Vakuumdestillate und bzw. oder Rückstände der Erdölverarbeitung und bzw. oder Peche oder Teere der Stein- oder Braunkohlenverarbeitung einzeln oder im Gemisch sind.	10
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 50 Ma-Teile in % des Polybuta- dienanteils hochmolekulare Synthesekautschuke mit numerischen Molmassen von über 20 000 sind.	
	15
	20
	25
	30
	35
	40
	45
	43
	50

– Leerseite –